

PCTWORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification: C08J 7/04, B05D 7/04, C09D 5/04	A1	(11) International Publication Number: WO 00/08093
		(43) International Publication Date: 17 February 2000 (17.02.2000)
(21) International Application Number: PCT/EP99/05180		Published
(22) International Filing Date: 21 July 1999 (21.07.1999)		
(30) Priority Data: 198 35 193.3 04 August 1998 (04.08.1998) DE		
(60) Parent Application or Grant BASF COATINGS AG [/]; O. HINTZE-BRÜNING, Horst [/]; O. LASSMANN, Walter [/]; O. STEGEMANN, Klaus, Dieter [/]; O. BLUM, Rainer [/]; O. ANTONIETTI, Markus [/]; O. HINTZE-BRÜNING, Horst [/]; O. LASSMANN, Walter [/]; O. STEGEMANN, Klaus, Dieter [/]; O. BLUM, Rainer [/]; O. ANTONIETTI, Markus [/]; O. FITZNER, Uwe ; O.		
(54) Title: FILM AND THE USE THEREOF FOR COATING SHAPED PARTS (54) Titre: FILM ET SON UTILISATION POUR LE REVETEMENT DE PIECES MOULEES		
(57) Abstract The invention relates to a film comprising at least one support layer and at least one lacquer coat deposited thereon, whereby at least one layer is provided which is based on a powder lacquer or on a powder lacquer dispersion.		
(57) Abrégé L'invention concerne un film comportant au moins une couche porteuse sur laquelle est appliquée au moins une couche de vernis, au moins une couche à base d'un vernis pulvérulent durcissable par rayonnement ou une dispersion de vernis pulvérulent durcissable par rayonnement étant présente.		

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : C08J 7/04, C09D 5/04, B05D 7/04		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/08093 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Februar 2000 (17.02.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05180 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Juli 1999 (21.07.99)		(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 198 35 193.3 4. August 1998 (04.08.98) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist: Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasurstrasse 1, D-48165 Münster (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HINTZE-BRÜNING, Horst [DE/DE]; Thomas-Mann-Weg 9, D-48165 Münster (DE). LASSMANN, Walter [DE/DE]; Hülsebrockstrasse 32, D-48165 Münster (DE). STEGEMANN, Klaus, Dieter [DE/DE]; Wielandstrasse 85, D-48165 Münster (DE). BLUM, Rainer [DE/DE]; Rüdigerstrasse 64, D-67069 Ludwigshafen (DE). ANTONIETTI, Markus [DE/DE]; Am Luchgraben, D-14558 Bergholz-Rehbrücke (DE).			
(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Strasse 10, D-40878 Ratingen (DE).			
(54) Title: FILM AND THE USE THEREOF FOR COATING SHAPED PARTS			
(54) Bezeichnung: FOLIE UND DEREN VERWENDUNG ZUR BESCHICHTUNG VON FORMTEILEN			
(57) Abstract			
The invention relates to a film comprising at least one support layer and at least one lacquer coat deposited thereon, whereby at least one layer is provided which is based on a powder lacquer or on a powder lacquer dispersion.			
(57) Zusammenfassung			
Die vorliegende Erfindung betrifft eine Folie umfassend wenigstens eine Trägerschicht und wenigstens eine darauf aufgebrachte Lackschicht, wobei wenigstens eine Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion vorhanden ist.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	IU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CII	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Description

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

5

10

Folie und deren Verwendung zur Beschichtung von Formteilen

15 Die vorliegende Erfindung betrifft eine Folie mit wenigstens einer
10 Trägerschicht und wenigstens einer Lackschicht.

20 Die Anwendung von Folien zur Beschichtung von Automobilaussenteilen ist
insbesondere durch Fortschritte in der Thermoformung und in der Technik
der „In Mold Decoration“ von Kunststoffformteilen von zunehmendem
Interesse. (E. Bürkle in Kunststoffe 87 (1997), 320-328; Modern Plastics
15 International Band 11, 1997, 33-34, G. Steinbichler und J. Gießauf in
Kunststoffe 87 (1997), 1262-1270).

25

Stand der Technik sind mehrschichtige Folien, deren Klarschicht aus
thermoplastischen Polymeren, z. B. Polyvinylidenfluorid (PVdF) besteht.

30 20 Solche Folien sind beispielsweise als „In-Mold Surfacin Film“ von 3M/REXAM
kommerziell erhältlich. In WO94/09983 und EP 361823 /AVERY DENNISO
Corp.) sind mehrschichtige Folien beschrieben, deren Klarschichten aus
PVdF / Polyacrylat-Mischungen bestehen und deren pigmentierten
35 Farbschichten auf Basis PVdF oder Polyvinylchlorid über eine
25 Verbindungsschicht bzw. direkt darauf appliziert sind. Über eine Klebeschicht
werden diese Verbünde auf das zu folierende Formteil appliziert, nachdem
zuvor eine optionale Trägerschicht entfernt wurde. Nachteilig ist bei diesen
40 Folien der hohe Halogengehalt von ca. 60 Gew.-% (Ökologie und Preis)
sowie die unzureichenden Gebrauchseigenschaften der sehr weichen
45 Klarschichten. Zudem werden die PVdF-basierenden Schichten mangels
ausreichender Extrudierfähigkeit bevorzugt aus organischer Lösung heraus
appliziert, was zu einer vorgegebenen Beschichtungsfolge von 1. Klarschicht, 2.
50 Basisschicht zwingt, um Anlösungserscheinungen in der einer zuerst

55

5

2

10 5 applizierten, unteren effektgegebenden Schicht und damit Farbton- und Effektänderungen zu vermeiden. Bekannt sind weiterhin Klarschichten aus thermoplastischem Polymethylmethacrylat (PMMA), die bevorzugt durch Coextrusion mit der Trägerschicht und/oder Basisschicht erhalten werden (A. Grefenstein in Kunststoffe 87 (1997), 1332-1343). Diese neigen aber 15 10 aufgrund der hohen Glasübergangstemperatur zur Sprödigkeit bzw. benötigen enge Verarbeitungsfenster für das Verformen und Handling der Folien. Zudem entsprechen einige Gebrauchseigenschaften solcher 20 20 Schichten nicht den Anforderungen, die an hochwertige Klarschichten gestellt werden.

15

25 In der EP 251 546 wird ein Verfahren zum Beschichten von Automobilteilen mit einer lackierten Folie beschrieben. Die Folie enthält einen zuvor thermisch ausgehärteten, farbigen Lack. In der EP 361 351 wird dieses Verfahren mit strahlenhärtbaren Lacken umgesetzt, um die thermoplastischen Trägerfolien 30 20 nicht durch hohe Temperaturen zu deformieren.

35 Das technische Problem besteht darin, die Folieneigenschaften im Ausgangszustand (auf der Rolle – nichtfliessend, nichtklebrig, blockfrei) mit der notwendigen Thermoverformbarkeit der Folie während der Verarbeitung 40 25 (Dehnungen mit mehr als 100%) sowie den erwünschten Gebrauchseigenschaften des folierten Gegenstands (insbesondere die mechanische Festigkeit und Chemikalienresistenz) zu kombinieren. In der Patentliteratur sind zur Lösung Ansätze beschrieben, bei denen Folien hergestellt und verarbeitet werden, die in meist einer Schicht eine latente 45 30 Härtbarkeit aufweisen, und nach der Applikation der Folie zur Aushärtung gebracht werden.

50

55

5

3

10 5 In WO96/10059 sind zweischichtige, latent thermohärtbare, in der Schmelze
fließfähige Folien beschrieben, die zur Abdichtung von metallischen
Fügestellen im Automobilbau eingesetzt werden. Beim Erwärmen dehnt sich
die untere Schicht aus, die obere zerfließt und umschließt nach erfolgter
Härtung die untere Schicht.

15

10

20 10 Die Schrift DE 196 33 959 beschreibt ein Verfahren zur strahleninduzierten
Härtung einer Schutzschicht, die zuvor als äußere Schicht einer
vorgeformten, mehrschichtigen Zierfolie in der Spritzgußform mit einem
thermoplastischen Kunststoff hinterspritzt wurde. Die Harzzusammensetzung
15 15 der Schutzschicht im ungehärteten Zustand besteht aus einer
acrylcopolymeren Hauptkette mit einer Glasübergangstemperatur von 40 bis
120°C und einem mittleren Molekulargewicht (Mw) von vorzugsweise 45000
bis 80000 sowie mindestens einer (meth)acrylfunktionellen Seitekette, das mit
einem mindestens trifunktionellen Vernetzer mit (Meth)acryloylgruppen und
25 20 einem Photoinitiator versehen ist.

25

30

30 Durch den hohen Glasübergangspunkt und der vergleichsweise geringen
Funktionalität an (Meth)acryloylgruppen des Polymers in der Schutzschicht
35 sind die erhaltenen Filme nach der erfindungsgemäß Bestrahlung der
applizierten Zierfolie in den Gebrauchseigenschaften unzureichend für die
25 hohen Anforderungen, die an Automobilaussenteile gestellt werden. Zudem
40 kann aufgrund der hohen Molekulargewichte des Hauptpolymers eine
Applikation nur aus organischer Lösung erfolgen. Zudem können die im
Automobilbau vorhandenen hohen Erwartungen mit den in der Schrift
vorgeschlagenen einschichtigen Lösungen nicht erfüllt werden.

40

30

45 In den Schriften DE 196 54 918 A1 sowie DE 196 28 966 C1 (DAIMLER
BENZ) wird vorgeschlagen, einen Lackfilm auf dem Folienverbund
teilzuhärten, der dann mit einer Glasübergangstemperatur von kleiner 40°C,

50

55

5

4

5 insb. kleiner 30°C klebefrei zu verarbeiten (d. h. aufzurollen) ist und bei
10 Temperaturen geringfügig oberhalb des Glaspunktes thermoverformt werden
kann. Das dann folierte Fertigteil mit der o. g. Schicht wird dann mit
15 elektromagnetischer Strahlung endgehärtet, um die Gebrauchseigenschaften
sicherzustellen. Als Materialien für die so applizierte und verarbeitete
10 Außenschicht (=Klarschicht) werden Phosphazene, Polyacrylate und
Polyurethane als polymere „Bindemittel“ vorgeschlagen und beansprucht.
Als Nachteil der beschriebenen Lösung kann genannt werden, daß der nicht-
20 bzw. teilgehärtete Film eine geschlossene Schicht darstellen soll, deren
Glasübergangstemperatur zur gleichzeitigen Gewährleistung der
15 Blockfestigkeit (Klebefreiheit) und der Tiefziehfähigkeit (Verformbarkeit) in
einem bestimmten, sehr niedrigen Temperaturbereich liegen soll. Somit stellt
die Lösung einen klassischen Kompromiss dar, um gegenläufigen
physikalischen Anforderungen (Klebefreiheit und Dehnbarkeit) gerecht zu
25 werden. Die Freiheitsgrade zur Auswahl geeigneter Materialien sind demnach
30 sehr gering.

Es besteht somit Bedarf nach mehrschichtigen Folien zur Kaschierung von
35 Automobilaussenteilen, die möglichst lösemittelfrei und ohne Einsatz
halogenierter, thermoplastischer Polymere hergestellt werden können die als
blockfeste und nicht fliessende wickelbare Rohware bevorratet werden
40 können die während der Verarbeitung zu Verformlingen tiefgezogen und
während oder nach dem Applizieren auf das Werkstück – entweder
vakuumunterstütztes Aufkaschieren oder durch Hinterspritzen mit
thermoplastischen Kunststoffen in einer Form – zu glatt verlaufenen Filmen
45 vernetzbar sind und deren optisches Erscheinungsbild (Farbton und
Effektpalette der bekannten OEM-Fahrzeuglacke) sowie deren
Gebrauchseigenschaften den derzeitigen Anforderungen der
Automobilindustrie an OEM-Lacksysteme gleichkommen.

50

55

5

5

5

10 Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Folienverbund umfassend eine Trägerschicht und wenigstens eine darauf aufgebrachte Lackschicht zur Verfügung zu stellen, der nicht mehr die aufgezeigten Probleme aufweist.

15

10

20 Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß wenigstens eine Lackschicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion vorhanden ist.

25

20

25 Erfindungsgemäß kann die Schicht auf Basis von Pulverlack oder einer Pulverlackdispersion direkt auf die Trägerschicht aufgetragen werden. Vorzugsweise wird eine Schicht auf Basis eines Flüssiglacks aufgebracht, auf die der Pulverlack oder die Pulverlackdispersion geschichtet werden. Zusätzlich können eine Füllerschicht sowie eine abziehbare Deckfolie vorhanden sein. Demgemäß kann sich erfindungsgemäß ein Folienverbund mit einer Trägerfolienschicht, ggf. einem Füller, ggf. einem Flüssiglack, einer Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion und ggf. einer transparenten Kunststofffolie ergeben.

30

35

35 Beispielsweise können auch folgende Varianten in Betracht kommen:

25

40 1. ggf. Kleberschicht, Trägerfolienschicht, ggf. Füller (Primer), pigmentierte Flüssiglackschicht, Pulverklarlackschicht, ggf. abziehbare Folie.

45

30

2. Abziehbare Folie, Pulverklarlackschicht, pigmentierte Flüssiglackschicht, ggf. Füller (Primer), und/oder Kleber, ggf. abziehbare Folie

50

55

5

6

- 10 5 Als Material für die Schicht auf Basis eines Pulverlacks eignen sich prinzipiell alle aus der Lackchemie bekannten organischen Polymere. Die Auswahl richtet sich nach den anwendungsspezifischen Anforderungen, z. B. die Witterungs- und UV-Beständigkeit, Eigenfarbe etc.. Erfindungswesentlich sind die Anforderungen an das Schmelzverhalten der Teilchen und an die
15 10 Fähigkeit zur chemischen, weitgehend emissionsfreien Vernetzung in der Schmelze. Bevorzugt werden Pulverlacke und wässrige Suspensionen von Polymerpulvern nach bekannten Verfahren erzeugt und verarbeitet.

20

Ein erfindungsgemäß einsetzbarer Pulverlack kann z. B. enthalten:

- 25 15 a) wenigstens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von 20 bis 45% an glycidylhaltigen Monomeren ggf. mit einem Gehalt an vinylaromatischen Verbindungen, vorzugsweise Styrol,
b) Vernetzungsmittel,
c) Ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverklarlacktypische Additive, wie
30 20 Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger, Antioxidantien

35 35 Bevorzugt werden hierbei folgende Mengenverhältnisse:

- 40 25 a) 60 – 80 Teile
b) 15 – 30 Teile
c) 3 – 10 Teile

45 40 Als epoxifunktionelles Bindemittel für den festen Pulverklarlack sind beispielsweise epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze geeignet, die durch 30 Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Epoxidgruppe im Molekül enthält, mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine Epoxidgruppe im Molekül enthält, herstellbar sind, wobei mindestens eines der Monomere ein

50

55

5

7

10 5 Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure ist. Derartige epoxidgruppenhaltige
Polyacrylatharze sind z. B. bekannt aus EP-A-299 420, DE-B-22 14 650, DE-
B-27 49 576, US-A-4,091,048 und US-A-3,781,379.

15 10 Als Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine Epoxidgruppe
im Molekül enthalten, werden Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure, die 1
bis 20 Kohlenstoffatome im Alkylrest enthalten, insbesondere Methylacrylat,
Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat,
20 Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und 2-Ethylhexylmethacrylat genannt.
Weitere Beispiel für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine
Epoxidgruppen im Molekül enthalten, sind Säureamide, wie z. B. Acrylsäure-
und Methacrylsäureamid, vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol,
25 Methylstyrol und Vinyltolul, Nitrile, wie Acrylnitril und Methacrylnitril, Vinyl- und
Vinylidenhalogenide, wie Vinylchlorid und Vinylidenfluorid, Vinylester, wie z.
B. Vinylacetat und hydroxylgruppenhaltige Monomere, wie z. B.
30 20 Hydroxyethylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat.

35 25 Die in den epoxidfunktionellen Bindemitteln eingesetzten epoxidfunktionellen
Monomere sind vorzugsweise Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und
Allylglycidylether.

40 30 Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz weist üblicherweise ein
Epoxidäquivalentgewicht von 300 bis 2500, vorzugsweise 420 bis 700, ein
zahlenmittleres Molekulargewicht (gelpemeationschromatographisch unter
Verwendung eines Polystyrolstandards bestimmt) von 2000 bis 20000,
45 35 vorzugsweise von 3000 bis 10000, und eine Glasübergangstemperatur (TG)
von 30 bis 80, vorzugsweise von 40 bis 70, besonders bevorzugt von 40 bis
60°C (gemessen mit Hilfe der Differential Scanning Calorimetrie (DSC)).

50

55

5

8

5 Ganz besonders bevorzugt werden ca. 50°C. Zum Einsatz können auch
10 Gemische aus zwei oder mehr Acrylatharzen kommen.

15 Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz kann nach allgemein gut
bekannten Methoden durch Polymerisation hergestellt werden.

10 Erfindungsgemäß bevorzugt sind die Methyl-, Butyl-Mischester. Diese haben
gegenüber reinen Methylestern den Vorzug der besseren Löslichkeit, in
20 Polymerschmelzen und Butyl-Ethylhexyl-Mischester. Bevorzugt sind
erfindungsgemäß auch die reinen Butylester.

15 Als Vernetzer können verschiedene blockierte Polyisocyanate in Betracht
kommen. Ebenso sind Aminoplastharze z. B. Melamine, einsetzbar.

25 Im Prinzip kann jedes für transparente Decklacke geeignete Aminoplastharz
oder eine Mischung aus solchen Aminoplastharzen eingesetzt werden.

30 20 Derartige Harze sind dem Fachmann gut bekannt und werden von vielen
Firmen als Verkaufsprodukte angeboten. Aminoplastharze sind
35 Kondensationsprodukte aus Aldehyden, besonders Formaldehyd und
beispielsweise Harnstoff, Melamin, Guanamim und Benzoguanamin. Die
25 Aminoplastharze enthalten Alkohol-, vorzugsweise Methiolgruppen, die in
der Regel teilweise oder vollständig mit Alkoholen verethert sind.

40 Als weitere Vernetzer sind Carbonsäuren, insbesondere gesättigte,
geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren mit 3 bis 20 C-Atomen im Molekül
45 30 geeignet. Ganz besonders bevorzugt wird Dodecan-1,12-disäure eingesetzt.
Zur Modifizierung der Eigenschaften der fertigen Pulverklarlacke können ggf.
noch andere Carboxylgruppen enthaltende Vernetzer eingesetzt werden. Als

50

55

5

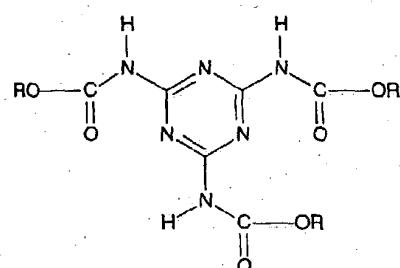
9

- 10 5 Beispiele hierfür seien gesättigte verzweigte oder ungesättigte geradkettige
Di- und Polycarbonsäuren sowie Polymere mit Carboxylgruppen genannt.

15 Ferner sind auch Pulverklarlacke geeignet, die einen epoxifunktionellen
Vernetzer und ein säurefunktionelles Bindemittel enthalten.

- 20 10 Als Komponente (b) können auch Tris(Alkoxy carbonyl amino)Triazine gemäß
der US-PS 4,939,213, der US-PS 5,084,541 und der EP 0 624 577 eingesetzt
werden.

- 25 15 Hierbei handelt es sich um Tris(Alkoxy carbonyl amino)Triazine der Formel



- 30 20 wobei R=Methyl, Butyl-, Ethylhexyl-Gruppen bedeuten. Ebenso können
35 Derivate der genannten Verbindungen zum Einsatz kommen.

- 40 Die genannten Vernetzungsmittel können auch als Gemisch eines oder
mehrerer der genannten Verbindungen eingesetzt werden. Bei der Auswahl
45 25 ist jedoch darauf zu achten, daß keine nennenswerten
Kondensationsprodukte während der thermischen Folgeschritte entstehen

50

55

5

10

10

- 5 dürfen, wenn diese nicht entweichen können (z.B. in der Spritzgußform oder unter einer Schutzfolle).

15

- Als säurefunktionelles Bindemittel sind beispielsweise saure Polyacrylatharze geeignet, die durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Säuregruppe im Molekül enthält, mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine Säuregruppe im Molekül enthält, herstellbar sind.

20

- Das epoxidgruppenhaltige Bindemittel bzw. der carboxylgruppenhaltige Vernetzer und das Carboxyl- bzw. das Bindemittel werden üblicherweise in einer solchen Menge eingesetzt, daß pro Äquivalent Epoxidgruppen 0,5 bis 1,5, vorzugsweise 0,75 bis 1,25 Äquivalente Carboxylgruppen vorliegen. Die Menge an vorliegenden Carboxylgruppen kann durch Titration mit einer alkoholischen KOH-Lösung ermittelt werden.

25

- Erfindungsgemäß enthält das Bindemittel vinylaromatische Verbindungen, insbesondere Styrol. Um die Gefahr der Rißbildung bei der Bewitterung zu begrenzen, liegt der Gehalt jedoch nicht über 35 Gew.-%. Bevorzugt werden 10 bis 25 Gew.-%.

30

- Die festen Pulverlacke enthalten ggf. einen oder mehrere geeignete Katalysatoren für die Epoxidharz-Aushärtung. Geeignete Katalysatoren sind Phosphoniumsalze organischer oder anorganischer Säuren, quarternäre Ammoniumverbindungen Amine, Imidazol und Imidazolderivate. Die Katalysatoren werden im allgemeinen in Anteilen von 0,001 Gew.-% bis etwa 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Epoxidharzes und des Vernetzungsmittels, eingesetzt.

50

55

5

11

- 10 5 Beispiele für geeignete Phosphonium-Katalysatoren sind Ethyltriphenylphosphoniumiodid, Ethyltriphenylphosphoniumchlorid, Ethyltriphenylphosphoniumthiocyanat, Ethyltriphenylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex, Tetrabutylphosphoniumiodid, Tetrabutylphosphoniumbromid und Tetrabutylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex. Diese sowie weitere geeignete Phosphonium-Katalysatoren sind z.B. beschrieben in US-PS 3,477,990 und US-PS 3,341,580.
- 15 10 Geeignete Imidazol-Katalysatoren sind beispielsweise 2-Styrylimidazol, 1-Benzyl-2-methylimidazol, 2-Methylimidazol und 2-Butylimidazol. Diese sowie weitere Imidazol-Katalysatoren sind z.B. beschrieben in dem belgischen Patent Nr. 756,693.
- 20 25 Außerdem können die festen Pulverlacke ggf. noch Hilfsmittel und Additive enthalten. Beispiele hierfür sind Verlaufsmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger, Rieselhilfen und Entgasungsmittel, wie beispielsweise Benzoin.
- 30 35 Die Herstellung der festen Pulverlacke erfolgt nach bekannten Methoden (vgl. z.B. Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke", 1990) durch Homogenisieren und Dispergieren, beispielsweise mittels eines Extruders, Schneckenkneters u.ä.. Nach Herstellung der Pulverlacke werden diese durch Vermahlen und ggf. durch Sichten und Sieben für die Dispergierung vorbereitet.
- 40 45 Der Pulverklarlack kann auch als wäßrige Dispersion vorliegen. Vorzugsweise enthält diese eine Komponente A in Form des festen

50

55

5

12

10 5 Pulverlacks und eine wässrige Komponente B. Besonders bevorzugt ist eine
wässrige Pulverklarlackdispersion enthaltend

15 10 eine feste, pulverförmige Komponente A und eine wässrige Komponente B,
wobei

15 15 Komponente A ein Pulverklarlack ist enthaltend

- 20 10 a) wenigstens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von 20 bis
45%, vorzugsweise 25 bis 35% an glycidylhaltigen Monomeren ggf. mit
einem Gehalt an vinylaromatischen Verbindungen, vorzugsweise Styrol,
b) Vernetzungsmittel und
c) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverklarlacktypische Additive, wie
15 15 Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger,
Antioxidantien

25

und

30 20 Komponente B eine wässrige Dispersion ist enthaltend

- 35 30 a) wenigstens einen vorzugsweise nicht-ionischen Verdicker und
b) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel,
Dispersionshilfsmittel, Netzmittel, vorzugsweise carboxyfunktionelle
Dispergiermittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger, geringe
25 Mengen Lösemittel, Verlaufsmittel, Biozide und/oder
Wasserrückhaltemittel.

40

Bevorzugt werden hierbei erfindungsgemäß folgende Mengenverhältnisse für
die Komponente A und B:

30

45 45 Komponente A

- a) 60 – 80 Teile
b) 15 – 30 Teile

50

55

5

13

10

5 c) 3 – 10 Teile

15

Komponente B

- a) 20 – 50 Teile Komponente A
b) 80 – 50 Teile Komponente B

10 c) 1000 – 5000 Teile destilliertes Wasser

20

Die Dispersion enthält vorzugsweise 25 – 100 Teile Komponente A und 100 Teile Komponente B.

25

15 Bevorzugt werden erfindungsgemäß nicht-ionische Assoziativ-Verdicker a) eingesetzt.

Strukturmerkmale solcher Assoziativ-Verdicker a) sind:

30

- 20 aa) ein hydrophiles Gerüst, das eine ausreichende Wasserlöslichkeit sicherstellt und

ab) hydrophobe Gruppen, die zu einer assoziativen Wechselwirkung im wässrigen Medium fähig sind.

35

Als hydrophobe Gruppen werden beispielsweise langkettige Alkyreste, wie z. B. Dodecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Reste, oder Alkarylreste, wie z.B. Octylphenyl- oder Nonylphenyl-Reste eingesetzt.

40

Als hydrophile Gerüste werden vorzugsweise Polyacrylate, Celluloseether oder besonders bevorzugt Polyurethane eingesetzt, die die hydrophoben Gruppen als Polymerbausteine enthalten.

45

30 Ganz besonders bevorzugt sind als hydrophile Gerüste Polyurethane, die Polyetherketten als Bausteine enthalten, vorzugsweise aus Polyethylenoxid.

Bei der Synthese solcher Polyetherpolyurethane dienen die Di- und oder Polyisocyanate, bevorzugt aliphatische Diisocyanate, besonders bevorzugt ggf.

50

55

5

14

- 10 5 alkylsubstituiertes 1,6-Hexamethylendiisocyanat, zur Verknüpfung der Hydroxylgruppen-terminierten Polyetherbausteine untereinander und zur Verknüpfung der Polyetherbausteine mit den hydrophoben Endgruppenbausteinen, die beispielsweise monofunktionelle Alkohole und/oder Amine mit den schon genannten langketigen Alkylresten oder
15 10 Aralkylresten sein können.

20 Zu den bevorzugt in Komponente B einsetzbaren Dispergierhilfsmitteln zählen u. a. Polyurethane.

Diese können vorzugsweise aus

- 25 15 1. wenigstens einer organischen Komponente mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen,
2. einem monofunktionalen Ether und
3. einem Polyisocyanat bestehen.

30 20 Die organische Komponente der Polyurethan Zusammensetzung umfaßt ein Polyesterpolyol, ein niedermolekulares Diol und/oder Triol oder Gemische davon. Ggf. kann ein trifunktionales Hydroxylgruppen enthaltendes Monomer eingesetzt werden.

- 35 25 In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform umfaßt das Polyurethan
1. wenigstens eine organische Komponente mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen,
2. einen nicht-ionischen Stabilisator der hergestellt wird durch Reaktion
30 30 i. eines monofunktionalen Polyethers mit einer Polyisocyanat enthaltenden Komponente zur Erzeugung eines Isocyanatzwischenproduktes und
ii. einer Komponente mit wenigstens einer aktiven Amin- und wenigstens zwei aktiven Hydroxylgruppen und
35 35 3. wenigstens einer Polyisocyanat enthaltenden Komponente.

50

55

5

15

10

Die organische Komponente umfaßt vorzugsweise Polyetherpolyesterpolyol, ein niedermolekulares Diol und/oder Triol oder Gemische davon.

15

Die Polyesterkomponente kann hergestellt werden durch Reaktion wenigstens einer Dicarbonsäure und wenigstens einer Alkoholkomponente, wobei der Alkohol wenigstens zwei Hydroxylgruppen enthält. Die Carbonsäurekomponente enthält zwei oder mehr Carboxylgruppen.

20

Zusätzlich zu den Carbonsäuren kann das Polyesterharz auch ein oder mehr niedermolekulare Diole oder Triole enthalten. Einsetzbar ist grundsätzlich jedes Polyol.

25

Die eingesetzten Polyesterharze oder Gemische der Polyesterharze enthalten vorzugsweise endständige Hydroxylgruppen. Dies wird bewirkt durch Zusatz eines Überschusses an Polyolen.

30

Zur Synthese der Polyester können sowohl Monocarbonsäuren als auch Monoalkohole eingesetzt werden. Vorzugsweise sind die Monocarbonsäuren und/oder Monoalkohole jedoch in einer sehr geringen Gewichtsmenge in dem Polyesterharz enthalten.

35

Die vorzugsweise eingesetzten Polyesterdiolkomponenten umfassen zwischen 20 und 80 Gew.-% des Polyurethanharzes. Vorzugsweise liegen die Mengen zwischen 50 und 70 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt werden

40

55 bis 65 Gew.-%.

Zur Herstellung des Polyurethans werden Polyesterpolyole mit einem Molekulargewicht zwischen 500 und 5000 eingesetzt. Bevorzugt werden Molekulargewichte zwischen 1000 und 3500.

45

35

50

55

5

16

- 10 5 Zusätzlich zu den Polyesterdiolen können die Polyurethanharze weitere organische Komponenten mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen enthalten. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Diole und Triole, Thiole und/oder Amine oder Gemische dieser Stoffe. Die Komponenten, die zur Synthese der Polyesterkomponente eingesetzt werden, können auch als separate Komponenten hier zum Einsatz kommen. D.h., als zusätzliche organische Komponente in dem Polyurethan kommen auch Di- oder Trialkohole, wie z.B. Neopentylglykol oder 1,6-Hexandiol in Betracht.
- 20 15 Das Molekulargewicht der eingesetzten Diole und/oder Triole in dem Polyurethanharz liegt zwischen 0 und 20 Gew.-%. Bevorzugt werden 1 bis 6 Gew.-%.
- 25 20 Das Polyurethanharz enthält ferner Polyisocyanate, insbesondere Disocyanate. Die Isocyanate liegen zwischen 5 und 40 Gew.-% bezogen auf die Polyurethanmasse. Besonders bevorzugt werden 10 bis 30 Gew.-% und ganz besonders 10 bis 20 Gew.-%. Zur Herstellung des Polyurethans wird schließlich ein monofunktioneller Polyether eingesetzt.
- 30 35 In einer zweiten Variante wird ein nicht-ionischer Stabilisator hergestellt, in dem vorzugsweise ein monofunktionaler Polyether mit einem Disocyanat zur Reaktion gebracht wird. Das entstandene Reaktionsprodukt wird sodann mit einer Komponente umgesetzt, die wenigstens eine aktive Amingruppe und wenigstens zwei aktive Hydroxylgruppen enthält.
- 40 45 30 In einer besonderen Ausführungsform umfaßt das Polyurethan eine Reaktionsprodukt aus:
1. Einem Polyesterpolyol, welches seinerseits ein Reaktionsprodukt aus einer Carbonsäure mit wenigstens zwei Carboxylgruppen und einer Komponente mit
 - 35 wenigstens zwei Hydroxylgruppen,
 2. wenigstens einer niedermolekularen Komponente mit wenigstens zwei

50

55

5

17.

10

- 5 Hydroxylgruppen,
3. wenigstens einer polyisocyanathaltigen Komponente,
4. einem nicht-ionischen Stabilisator, hergestellt durch Reaktion eines monofunktionalen Ethers mit einem Polyisocyanat und anschließender Umsetzung des erhaltenen Reaktionsprodukts mit einer Komponente, die
- 15 10 wenigstens eine aktive Amin- und wenigstens zwei aktive Hydroxylgruppen enthält.

20

In einer vierten Variante umfaßt das Polyurethan ein Reaktionsprodukt aus

1. einem Polyesterpolyol,
- 15 2. wenigstens einem niedermolekularen Diol oder Triol,
3. einem Polyisocyanat,
4. einem Trihydroxygruppen enthaltenden Monomer,
- 25 5. einem monofunktionalen Hydroxygruppen enthaltenden Polyether.

30

- 20 Die Polyester werden synthetisiert mit dem oben beschriebenen Carboxylsäurekomponenten und einem Überschuß an Polyolen. Der Überschuß an Polyolen wird so gewählt, daß vorzugsweise endständige Hydroxylgruppen entstehen. Die Polyole haben vorzugsweise eine Hydroxylfunktionalität von wenigstens zwei.

35

- 25 Das Polyesterharz besteht vorzugsweise aus einem oder mehreren Polyolen, vorzugsweise aus einem Diol. Vorzugsweise eingesetzte Diole sind Alkylenglykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol und Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol oder andere Glykole, wie Bisphenol-A, 40 30 Cyclohexandimethanol, Caprolactondiol, hydroxylalkyliertes Bisphenol und ähnliche Verbindungen.

45

- Die niedermolekularen vorzugsweise erfindungsgemäß eingesetzten Diole sind aus dem Stand der Technik bekannt. Hierzu zählen aliphatische Diole, 35 vorzugsweise Alkylenpolyole mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür

50

55

5

18

10

- 5 sind 1,4-Butandiol, cycloaliphatische Diole, wie 1,2-Cyclohexandiol und Cyclohexandimethanol.

15

Als organische Polyisocyanate kommen erfahrungsgemäß vorzugsweise solche in Betracht, die wenigstens zwei Isocyanatgruppen umfassen.

20

- 10 Insbesondere werden die Isocyanate bevorzugt, z.B. p-Phenylendiisocyanate, Biphenyl 4,4'-Diisocyanate, Toluoldiisocyanate, 3,3'-Dimethyl-4,4' Biphenylenediisocyanate, 1,4-Tetramethylendiisocyanate, 1,6-Hexamethylendiisocyanate, 2,2,4-Trimethylhexan-1,6-Diisocyanate, Methylen-bis-(phenylisocyanate), 1,5-Naphthalendiisocyanate, 15 Bis(isocyanatoethylfumarate), Isophorondiisocyanate und Methylen-bis-(4-Cyclohexylisocyanate).

25

Neben den genannten Diisocyanaten werden auch andere multifunktionale Isocyanate verwendet. Beispiele sind 1,2,4-Benzentriisocyanate und Polymethylenpolyphenylisocyanate.

30

Besonders bevorzugt ist der Einsatz von aliphatischen Diisocyanaten, z.B. 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,4-Butylen-diisocyanat, Methylen-bis-(4-Cyclohexylisocyanat), Isophorondiisocyanat und 2,4-Toluoldiisocyanat.

35

25 Längerkettige Polyurethanharze können erhalten werden durch Kettenverlängerung mit diol- und/oder triolgruppenenthaltenden Komponenten. Besonders bevorzugt werden Kettenverlängerungsmittel mit wenigstens zwei aktiven Hydrogengruppen, z.B. Diolen, Thiolen, Diaminen oder Gemischen dieser Stoffe, z.B. Alkanolaminen, Aminoalkylmercaptanen, Hydroxyalkylmercaptanen und ähnlichen Verbindungen.

40

30 Beispiele für als Kettenverlängerungsmittel eingesetzte Diole sind 1,6-Hexandiol, Cyclohexandimethylol und 1,4-Butandiol. Ein besonders bevorzugtes Diol ist Neopentylglykol.

50

55

5

19

10

Die einsetzbaren Polyether sind vorzugsweise mono- oder difunktionelle Polyether. Zu den monofunktionellen zählen beispielsweise solche, hergestellt werden durch Polymerisation von Ethylenoxiden, Propylenoxiden oder Gemischen hiervon.

15

Das beschriebene Polyurethanprodukt kann mit herkömmlichen Vernetzern vermischt werden. Hierzu zählen vorzugsweise Aminoplastharze, z.B. Melamin. Ebenso können Kondensationsprodukte anderer Amine und Amide eingesetzt werden, z.B. Aldehydkondensate von Triazinen, Diazinen, Triazolen, Guanidinen, Guanaminen oder alkyl-und arylsubstituierte Derivate

20

solcher Komponenten. Eine Beispiele solcher Komponenten sind N,N'-Dimethylharnstoff, Dicyandiamide, 2-Chloro-4,6-Diamino-1,3,5-Triazine, 6-Methyl-2,4-Diamino-1,3,5-Triazine, 3,5-Diamino-Triazole, Triaminopyrimidine, 2-Mercapto-4,6-Diaminopyrimidine, 2,4,6-Triethyltriamino-1,3,5-Triazine und ähnliche Stoffe.

25

Als Aldehyd kommen vorzugsweise Formaldehyde in Betracht. Ebenso können Acetaldehyde, Crotonaldehyde, Acrolein, Benzaldehyde, Furfural zum Einsatz kommen.

30

Die Amin-Aldehydkondensationsprodukte können Methylol oder ähnliche Alkoholgruppen enthalten. Beispiele für einsetzbare Alkohole sind Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Benzylalkohol und aromatische Alkohole, cyclische Alkohole, wie Cyclohexanol, Monoether oder Glykole sowie substituierte Alkohole, z.B. 3-Chloropropanol.

35

Neben den genannten Isocyanaten können auch blockierte Polyisocyanate als Vernetzungsmittel eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise organische Polyisocyanate wie Trimethylen-, Tetramethylen-, Hexamethylen-, 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen und 2,3-Butylen-Diisocyanate. Ebenso sind einsetzbare Cycloalkenkomponenten wie 1,3-Cyclopantan-, 1,4-Cyclohexan- und 1,2-Cyclohexandiisocyanate. Ferner sind aromatische Komponenten wie

40

50

55

5

20

10

5 Phenylen-, p-Phenylen-, 4,4'-Diphenyl-, 1,5-Naphthalen und 1,4-Naphthalendiisocyanate verwendbar. Darüber hinaus kommen aliphatisch-aromatische Komponenten wie 4,4'-Diphenylenmethan, 2,4- oder 2,6-Toluen oder Gemische hiervon, 4,4'-Tolidin und 1,4 Xylylendiisocyanate in Betracht. Weitere Beispiele sind kernsubstituierte aromatische Komponenten wie 4,4'-

15

10 Diphenyletherdiisocyanate und Chlordiphenylen-diisocyanate. Einsetzbare Triisocyanate sind Triphenylmethan-4,4', 4"-Triisocyanate, 1,3,5-Triisocyanatbenzene und 2,4,6-Triisocyanattoluol. Verwendbare Tetraisocyanate sind schließlich 4,4'-Diphenyl-dimethylmethan, 2,2'-, 5,5'-Tetraisocyanate.

20

15

Als Blockierungsmittel können aliphatische, cycloaliphatische aromatische Alkylmonoalkohole eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Chlorethyl-, Propyl-, Butyl-, Cyclohexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl, 3,3,5-Trimethylhexanol, Decyl- und Lauryl-Alkohole. Als phenolische Komponenten sind z.B. Phenole oder substituierte Phenole verwendbar. Beispiele hierfür sind Kresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorphenol, Ethylphenol, 1-Butylphenol und 2,5-Di-t-Butyl-4-Hydroxytoluol.

25

20 Weitere geeignete Blockierungsmittel sind tertiäre Hydroxylamine, z.B. Diethylethanolamin und Oxime, wie Methylethylketonoxim, Acetonoxim und Cyclohexanonoxim.

30

35 Die beschriebenen Vernetzungsmittel sind in der Polyurethandispersion in Mengen von 2 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 8 Gew.-% vorhanden.

40

30 Das erhaltene Polyurethan kann in der Powderslurry mit einem Anteil von 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% vorhanden sein.

45

35 Aus den Komponenten A und B kann durch Naßvermahlung oder durch Einröhren von trocken vermahlenem Pulverlack die wäßrige

50

55

5

21

10

5 Pulverklarlackdispersion hergestellt werden. Besonders bevorzugt wird die Naßvermahlung.

15

Nach der Dispergierung der Komponente A in der Komponente B wird ggf. vermahlen, der pH-Wert auf 4,0 bis 7,0, vorzugsweise 5,5 bis 6,5 eingestellt und filtriert.

20

Die mittlere Körngröße liegt zwischen 1 und 25 µm, vorzugsweise unter 20 µm. Besonders bevorzugt bei 3 bis 10µm. Der Festkörpergehalt der wässrigen Pulverklarlack-Dispersion liegt zwischen 15 und 50 %.

25

Der Dispersion können vor oder nach der Naßvermahlung bzw. dem Eintragen des trockenen Pulverlackes in das Wasser 0 bis 5 Gew.% eines Entschäumergemisches, eines Ammonium und/oder Alkalosalzes, eines Dispergierhilfsmittels, Netzmittels und/oder Verdickergemisches sowie der anderen Additive zugesetzt werden. Vorzugsweise werden erfindungsgemäß Entschäumer, Dispergierhilfs-, Netz- und/oder Verdickungsmittel zunächst in Wasser dispergiert. Dann werden kleine Portionen des Pulverklarlackes eingerührt. Anschließend werden noch einmal Entschäumer, Dispergierhilfs-, Verdickungs- und Netzmittel eindispersiert. Abschließend werden nochmals in kleinen Portionen Pulverklarlacke eingerührt.

30

Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt erfindungsgemäß vorzugsweise mit Ammoniak oder Aminen. Der pH-Wert kann hierbei zunächst ansteigen, daß eine stark basische Dispersion entsteht. Der pH-Wert fällt jedoch innerhalb mehrerer Stunden oder Tage wieder auf die oben angeführten Werte.

45

Eine andere Variante zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pulverklarlack-Dispersion besteht darin, daß eine flüssige Schmelze der Bindemittel und Verletzter sowie ggf. der Zusatzstoffe c) der Komponente A gemischt, in eine Emulgierzvorrichtung vorzugsweise unter Zusatz von Wasser und

50

55

5

22

- 10 5 Stabilisatoren gegeben, die erhaltene Emulsion abgekühlt und filtriert werden.

15 Als Material für die Schicht auf Basis eines Flüssiglacks, die ggf. sich zwischen Folie und Pulvertackschicht befinden kann, eignen sich alle derzeit 10 existenten Lacksysteme.

20 Insbesondere kann jeder für die konventionelle Lackierung von Automobilkarosserien geeignete Basislack verwendet werden. Voraussetzung ist allerdings eine gute Flexibilität des ausgehärteten Lacks, ohne daß die 15 Resistenz gegenüber Steinschlag und Korrosion verlorengeht. Derartige Lacke sind dem Fachmann gut bekannt. Sie enthalten im wesentlichen ein polymeres Bindemittel, ggf. ein Vernetzungsmittel sowie ein Pigment oder 25 eine Mischung aus Pigmenten.

30 Der erfindungsgemäß einsetzbare Basislack kann als Bindemittel 20 beispielsweise ein Polyesterharz, ein Polyurethanharz oder ein Polyacrylatharz oder eine Mischung aus solchen Bindemitteln enthalten.

35 Im einzelnen kann der Flüssiglack ferner Rheologiemittel sowie sonstige Lackhilfsstoffe aufweisen. Selbstverständlich können auch Pigmente 25 jeglicher Art, beispielsweise Farbpigmente wie Azopigmente, Phtalocyaninpigmente, Carbonylpigmente, Dioxazinpigmente, Titandioxid, 40 Farbruß, Eisenoxide und Chrom- bzw. Kobaldoxide, oder Effektpigmente wie Metallplättchenpigmente, insbesondere Aluminiumplättchenpigmente und Perlglanzpigmente eingebaut sein und/oder flüssigkristalline Polymere.

45 Weiterhin können die eingesetzten Flüssiglacke ggf. noch übliche Hilfsmittel, Additive, geeignete Lichtschutzmittel (z.B. HALS-Verbindungen, Benztriazole, Oxalanilid u.ä.), Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren,

50

55

5

23

- 10 5 Mattierungsmittel, Entschäumer, Verlaufsmittel und filmbildende Hilfsmittel, z.B. Cellulose-Derivate, oder andere, in Basislacken üblicherweise eingesetzten Additive enthalten. Diese üblichen Hilfsmittel und/oder Additive werden üblicherweise in einer Menge von bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 15 9 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Beschichtungsmittels ohne 10 Pigmente und ohne Füllstoffe, eingesetzt.

20 Schließlich kann der Flüssiglack auch haftungsvermittelnde Agentien enthalten damit die Verbindung zwischen Folien und Pulverlack verbessert wird. Hierfür kommen insbesondere funktionelle Silane, 15 (Übergangs)Metallkomplexe und -alkoholate, Polyamine, -halogenierte und/oder polar modifizierte Polyolefine (z.B. gem. der EP 0 755 422) sowie 25 amphiphile Blockpolymere in Betracht.

- 30 20 Voraussetzung ist allerdings auch hier eine gute Flexibilität des ausgehärteten Lacks, ohne daß die Resistenz gegenüber Steinschlag und Korrosion verlorengeht. Derartige Lacke sind dem Fachmann gut bekannt.

35 25 Als Vernetzungsmittel kann der Basislack ein Aminoplastharz, ein 40 Polyisocyanatharz, ein Carboxylgruppen enthaltendes Vernetzungsmittel oder eine Mischung aus solchen Vernetzungsmitteln enthalten.

- 45 30 Daneben kommen auch Tris(Alkoxy carbonylamino)Triazine in Betracht. 50 Ebenso können Derivate hiervon zum Einsatz kommen. Vorzugsweise können Tris(Alkoxy carbonylamino)Triazine eingesetzt werden, wie sie in der US-PS 5084541 beschrieben sind.

55

5

24

- 10 5 Die Trockenfilmschichtdicke der applizierten Flüssiglackschicht sollte zwischen 15 und 200 µm, vorzugsweise zwischen 50 und 100 µm betragen.

15 Die Trockenfilmschichtdicke der applizierten Schicht auf Basis von Pulverlack oder von Pulverlackdispersionen sollte zwischen 30 und 200 µm, 10 vorzugsweise zwischen 50 und 100 µm betragen.

20 Sofern die erfindungsgemäß mit den beschriebenen Lacken beschichtete Folie zur Verwendung für Fahrzeugkarosserien eingesetzt wird und hierfür zusätzlich mit einer Füllerzusammensetzung lackiert werden soll, können 25

15 vorzugsweise zur Lackierung von Automobilkarosserien geeignete Füllerzusammensetzungen verwendet werden. Auch hier muß eine für die Erfindungszwecke ausreichende Flexibilität vorhanden sein. Diese kann erfindungsgemäß über den Vernetzungsgrad gesteuert werden.

30 Die auf diese Weise erhaltene Füllerschicht hat im wesentlichen drei 20 Aufgaben:

Auf einen soll sie die Unebenheiten ausgleichen und zum anderen die Steinschlagbeständigkeit der Gesamtlackierung verbessern. Außerdem dient der Füller der Haftungsvermittlung zwischen Folienkunststoff 35 und Lackaufbau. Zu diesem Zweck kann der Füller die im Zusammenhang mit den Flüssiglack genannten haftungsvermittelnden Agentien enthalten. Die

25 Füllerzusammensetzungen können im wesentlichen aus einem Bindemittel, einem Vernetzungsmittel, Pigmenten und Füllstoffen sowie ggf. weiteren 40 Additiven, wie z.B. Vernetzungskatalysatoren und Verlaufshilfsmitteln bestehen.

Die einsetzbaren Füllerzusammensetzungen können als Bindemittel 45 30 beispielsweise Epoxidharze, Polyesterharze, Polyurethanharze, Polyacrylatharze und Alkydharze oder Kombinationen aus solchen Harzen enthalten. Als Vernetzungsmittel können die einsetzbaren Füllerzusammen-

50

55

5

25

10

setzungen Aminoplastharze, wie z.B. Melamin-Formaldehydharze, Amine, Polyisocyanate und Carboxylgruppen enthaltende Verbindungen enthalten. Als Beispiele für Pigmente, die in den einsetzbaren Füllerzusammensetzungen enthalten sein können, werden Titandioxid, Phthalocyanine, Eisenoxide und Ruß genannt. Als Füllstoffe können die Füllerzusammensetzungen beispielsweise Kalk oder Bariumsulfat enthalten.

20

Als Materialien für die zu beschichtende Trägerschicht eignen sich alle thermoplastisch verformbaren Kunststoffe wie Polyolefine, Polyester, Polyamid, Polyurethan, Polyacrylat, insbesondere Copolymeren aus Acrylnitril, Styrol, Acryletern (z. B. Typen des LURAN und LURAN S.). Geeignet sind natürlich auch Blends verschiedener Thermoplate, z. B. aus Polycarbonat und Polybutylenterephthalat. Ebenso kommen Gemische der genannten Stoffe in Betracht. Die Foliendicke kann zwischen 10 und 1000 µm, vorzugsweise 10 bis 500 µm, höchst bevorzugt 20 bis 250 µm, betragen und richtet sich nur nach praktischen Aspekten für die Verarbeitung.

30

Neben den genannten Materialien können auch freitragende Lackfilme als Trägerschicht dienen. Solche Lackschichten sind z. B. in der DE 195 35 934 beschrieben.

40

Auf die Schicht auf Basis der beschriebenen Pulverlacke oder Pulverlackdispersionen kann eine transparente Kunststofffolie aufgetragen werden. Im Prinzip können hier die Materialien eingesetzt werden, die auch für die Trägerfolie geeignet sind. Aus Kostengründen werden Polyolefinfolien bevorzugt.

50

55

5

26

10

5

Die erfindungsgemäß beschichteten Folien lassen sich zusammenrollen. Daher können die Produkte in Form von Rollen angeboten und geliefert werden. Aus diesem Grunde müssen die erfindungsgemäß eingesetzten Lacke eine für das Zusammenrollen ausreichende Flexibilität aufweisen.

15

20

10

Es ist erfindungsgemäß vorgesehen, im unverarbeiteten Zustand der Folie keinen geschlossenen Schichtfilm aus ihrem Pulverlack oder der Pulverklarlackdispersion zu erzielen, sondern eine möglichst dichte Packung von Materialteilchen mit mittlerem Durchmesser kleiner 50 µm, vorzugsweise

25

15

kleiner 15 µm, besonders bevorzugt kleiner 10 µm auf die Folie oder auf eine mit einer pigmentierten Schicht auf Basis eines Flüssiglacks versehenen Folie zu applizieren. Die Materialteilchen haben vorzugsweise einen Schmelzpunkt von 50 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 100°C und sind soweit miteinander versintert (an den Berührungs punkten punktuell verklebt), daß die beschichtete Folie problemlos aufwickelbar ist.

30

35

20

Demgemäß liegen der Pulverlack oder die Pulverlackdispersion vorzugsweise in gesinterter, teilvernetzter oder – im Falle der Pulverlackdispersion – getrockneter Form vorliegen.

40

25

Beim Verarbeiten kann die Folie auch bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der Teilchen verformt werden. Dabei können die miteinander punktuell verklebten Teilchen an ihren Kontakt punkten getrennt werden. Bei lokal auftretenden starken Verformungen können dann auch makroskopische, visuell wahrnehmbare Risse in der Schicht auftreten. Da es sich in diesem Zustand noch um ein völlig unvernetztes Material handelt, können die Risse dann durch Zuführung thermischer Energie durch das zerfliessende Material

50

55

5

27

- 10 5 geschlossen werden (beim Anwenden der Folie zur Dekoration von thermoplastischen Kunststoffteilchen geschieht das vorzugsweise bereits in der Spritzgußform durch die warme Kunststoffmasse). In diesem Zustand kann dann auch die Endhärtung des Materials erfolgen. Diese kann wahlweise durch eine thermisch (katalysiert oder nicht) ablaufende
- 15 10 chemische Vernetzung erfolgen (bevorzugt Additionsreaktionen ohne nennenswerte Emissionen von z. B. Verkappungsagentien). Die thermische Vernetzung kann vorzugsweise bereits in der Spritzgußform erfolgen und/oder durch Einwirkung heißer Medien (z. B. Umluft) des fertig folierten Formteils. Im Ergebnis erhält man ausgehärtete Filme mit ausgezeichnetem
- 20 15 Appearance (Oberflächenglätte, Glanz) und sehr guten Gebrauchseigenschaften (entsprechend bekannter OEM-Klarschichttechnologien).
- 25 30 Die Folien können im Prinzip auch auf alle Formteilrohlinge, vorzugsweise Metallbleche, die zur Herstellung von Fahrzeugkarosserien, von Anbauteilen für Fahrzeugkarosserien, von Haushaltsgeräten, z.B. Kühlchränken, Waschmaschinen, Geschirrspülmaschinen geeignet sind, aufgebracht werden. Vorwiegend werden die Folien auf vorbehandelte Metallbleche
- 35 25 aufgebracht. Diese können beispielsweise durch Phosphatierung und/oder Chromatierung vorbehandelt sein.
- 40 40 Die wie oben beschrieben hergestellten beschichteten Folien können auf die Oberfläche eines Formteilrohlinges, d.h. eines noch nicht verformten Substrats, vorzugsweise Metallblech, laminiert werden. Hierbei kann zunächst die Folie auf das nicht verformte Substrat laminiert, anschließend verformt, schließlich verfilmt und gehärtet werden.
- 45 50

55

5

28

10

- Die Haftung zur zu beschichtenden Oberfläche kann auf unterschiedliche Weise bewerkstelligt werden. Eine Möglichkeit besteht beispielsweise darin, daß Folien, die haftungsvermittelnde Gruppen, wie z.B. Urethangruppen, Säureanhydridgruppen oder Carboxylgruppen aufweisen oder Folien, die durch Coextrusion mit einem haftungsvermittelnden Gruppen aufweisenden Polymer mit haftungsvermittelnden Gruppen versehen worden sind, eingesetzt werden. Die Haftung zwischen der Folie und der zu beschichtenden Oberfläche kann auch durch Verwendung eines Klebstoffes erreicht werden. Hierbei können sowohl bei Raumtemperatur feste als auch bei Raumtemperatur flüssige Klebstoffe zum Einsatz kommen.

15

20

15

25

30

35

40

45

50

55

5

29

10

5 Ausführungsbeispiele

1. Herstellung des Acrylatharzes

15

10 21,1 Teile Xylol werden vorgelegt und auf 130°C erwärmt. Zu der Vorlage werden bei 130°C binnen 4 h über zwei getrennte Zulaufbehälter Initiator: 4,5 Teile TBPEH (tert.-Butylperethyhexanoat) gemischt mit 4,86 Teilen Xylol und Monomere: 10,78 Teile Methylmethacrylat, 25,5 Teile n-Butylmethacrylat, 17,39 Teile Styrol und 23,95 Teile Glycidylmethacrylat zudosiert. Anschließend wird auf 180°C erwärmt und im Vakuum < 100 mbar das Lösemittel abgezogen.

25

1.1. Herstellung des Pulverklarlacks

30

20 77,5 Teile Acrylatharz, 18,8 Teile Dodecandicarbonsäure (s. Härter), 2 Teile Tinuvin 1130 (UV-Absorber), 0,9 Teile Tinuvin 144 (HALS), 0,4 Teile Additol XL 490 (Verlaufsmittel) und 0,4 Teile Benzoin (Entgasungsmittel) werden innig auf einem Henschel-Fluidmischer vermischt, auf einem BUSS PLK 46 Extruder extrudiert, auf einer Hosohawa ACM 2-Mühle vermahlen und über ein 125 µm Sieb abgesiebt.

35

1.2. Herstellung der Dispersion

40

30 In 400 Teile entsalztes Wasser werden 0,6 Teile Troykyd D777 (Entschäumer), 0,6 Teile Orotan 731 K (Dispergierhilfsmittel), 0,06 Teile Surfinol TMN 6 (Netzmittel) und 16,5 Teile RM8 (Rohm & Haas, nichtionischer Assoziativ-Verdicker auf Polyurethanbasis) dispergiert. Dann werden in kleinen Portionen 94 Teile des Pulverklarlackes eingerührt. Anschließend werden noch einmal 0,6 Teile Troykyd D777, 0,6 Teile Orotan 731 K, 0,06 Teile Surfinol TMN 6 und 16,5 Teile RM8 eindispergiert. Abschließend werden in

50

55

5

30

10

5

kleinen Portionen 94 Teile des Pulverklarlackes eingerührt. Das Material wird in einer Sandmühle 3,5 h gemahlen. Die abschließend gemessene durchschnittliche Teilchengröße beträgt 4 µm. Das Material wird durch einen 50 µm Filter filtriert und abschließend werden 0,05 % Byk 345 (Verlaufsmittel) zugesetzt.

15

10

1.3. Applikation der Dispersion

20

15

Die Slurry wird auf mit Wasserbasislack beschichteten Stahltafeln mittels einer Becherpistole appliziert. Das Blech wird 5 min bei Raumtemperatur und 5 min bei 60°C abgelüftet. Anschließend wird bei einer Temperatur von 140°C das Blech 30 min. eingearbeitet.

25

20

Bei 40 µm Schichtdicke wird ein hochglänzender Klarlack-Film mit MEK-Beständigkeit (> 100 Doppelhübe) hergestellt.

30

30

Der Klarlack-Film weist eine gute Schwitzwasserbeständigkeit auf.

2. Herstellung einer mit Klarschichtmittel beschichteten Folie

35

25

2.1 Mit Polymer beschichtete Folie

40

30

Eine 400 µm dicke Folie aus Acrylnitri-Styrol-Acrylester-Copolymer (LURAN S 797, BASF AG) wird mit einem handelsüblichen Wasserbasislack für Automobilbeschichtungen (...) mittels Walzenauftrag beschichtet und durch Passieren eines segmentierten Konvektionsofens mit erwärmer Luft eines Temperaturgradienten von 40 bis 100°C und einer Aufenthaltsdauer von zwei Minuten so getrocknet, daß ein klebfreier Film ohne duroplastische Vernetzung vorliegt. Die Trockenfilschichtdicke beträgt 50 µm. Auf die so erhaltene Basisschicht wird die in 1.2 erhaltene Suspension durch

45

35

50

5

31

10

Walzenrakelauftrag beschichtet. Das Abdunsten des Wassers und das punktuelle Verkleben der getrockneten Polymerteilchen erfolgt beim zweiminütigen Passieren eines segmentierten Konvektionsofens dessen Luft einen Temperaturgradienten zwischen 50 und 100°C aufweist. Es resultiert eine blockfreie und nicht fließende Folie mit einer 70 µm dicken, nichttransparenten, weißen Klarschicht, die wickelbar undlagerfähig ist.

20

2.2 Verformung und Aushärtung der Folie

25

Die Folie wird bei Raumtemperatur mit der unbeschichteten Seite über einen Zylinder gebogen. Die verformte Folie bleibt rissfrei (Zylinderdurchmesser >= 10 cm) oder weist zunehmend makroskopische Risse in der weißen Klarschicht auf (Zylinderdurchmesser < 10 cm). Nach dreißigminütigem Aufenthalt in einem Umluftofen mit 150°C heißer Luft sind in jedem Fall alle Risse zugeflossen und man erhält eine glatt verlaufene, transparente Klarschicht ohne Fehlstellen, mit hohem Glanz (> 85 Einheiten bei 20° Beobachtungswinkel und geringem Schleier (< 30 Einheiten bei 20° Beobachtungswinkel)

30

20

2.3 Gebrauchseigenschaften der gehärteten Folie

40

Der Film wird durch 24-stündiges Einwirken von Benzin bei Raumtemperatur visuell im Erscheinungsbild nicht verändert. Auf Stahlblech applizierte Folienaufbauten weisen Beständigkeiten gegenüber Baumharz, Teer und 1proz. Schwefelsäure von typischerweise 38°C, 42°C bzw. 40°C auf (Temperatur des Gradientenofen, bei der Markierungen im Film sichtbar werden). Eine zehntägige Lagerung bei 40°C und 95% relative Luftfeuchte ergibt

50

55

5

32

10

5 keine visuelle Änderung des Films sowie keinen Haftungsverlust nach
einstündiger Regeneration der Filme an der Raumluft.

15

10

20

25

30

35

40

45

50

55

Claims

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

33

10

5

Patentansprüche.

15 1. Folie umfassend wenigstens eine Trägerschicht und wenigstens eine
darauf aufgebrachte Lackschicht, dadurch gekennzeichnet, daß
wenigstens eine thermisch härtbare Schicht auf Basis eines
Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion vorhanden ist

10 2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Pulverlack
bzw. das Polymer des Pulverlacks oder der Pulverlackdispersion einen
Schmelzpunkt von 50 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 100°C,
aufweisen.

15 3. Folie nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
daß der Pulverlack oder die Pulverlackdispersion in Form einer
gesinterten, teilvernetzten und/oder getrockneten Schicht vorliegen.

20 4. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß
sie wenigstens eine Schicht auf der Basis eines Flüssiglacks aufweist.

25 5. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß
die mit den Lacken zu beschichtende Trägerschicht ein Kunststoff,
vorzugsweise eine thermoplastisch formbarer Kunststoff, oder ein
freitragender Lackfilm ist.

30 6. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß
sie wenigstens eine Schicht aus einer Füllerzusammensetzung
aufweist.

40

50

55

- 10 5. 7. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion eine abziehbare Folie aufgebracht ist.
- 15 8. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß
- 10 - die Trägerschicht eine Dicke von 10 bis 1000 µm, vorzugsweise 10 bis 500 µm aufweist
- 20 - die Schicht auf Basis eines Flüssiglacks eine Dicke 15 bis 200 µm, vorzugsweise 50 bis 100 µm aufweist und
- die Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer
- 15 15. Pulverlackdispersion eine Dicke von 30 bis 200 µm, vorzugsweise 50 bis 100 µm aufweist.
- 30 9. Verfahren zur Herstellung der beschichteten Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Trägerschicht oder auf die Schicht auf Basis eines Flüssiglacks ein Pulverlack oder eine Pulverlackdispersion aufgebracht wird, der Pulverlack angesintet oder die Pulverlackdispersion getrocknet wird und ggf. eine abziehbare Folie aufgebracht wird.
- 35 20. Formteile, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einer Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 8 beschichtet sind.
- 40 25. 10. Verfahren zur Beschichtung von Formteilen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 aufgetragen wird und anschließend die Schicht auf Basis des Pulverlacks oder der Pulverlackdispersion vernetzt wird, wobei die Vernetzung vorzugsweise durch Wärmezufuhr oder Strahlung erfolgt.
- 45 30.

5

35

10

12. Verwendung der Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Beschichtung von Formteilen, vorzugsweise Fahrzeugkarosserien und Haushaltsgeräten.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten	inal Application No
PCT/EP 99/05180	

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08J7/04 C09D5/04 B05D7/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08J C09D B05D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197837 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 1978-66293A XP002126311 & JP 53 091943 A (DAIHATSU MOTOR CO LTD), 12 August 1978 (1978-08-12) abstract	1,2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 05, 31 May 1999 (1999-05-31) & JP 11 047686 A (NIPPON PAINT CO LTD), 23 February 1999 (1999-02-23) abstract	1
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
E earlier document but published on or after the international filing date		
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art		
Z document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the International search report	
20 December 1999	13/01/2000	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-3040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3018	Authorized officer Niaounakis, M	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/05180

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 251 546 A (GEN MOTORS CORP) 7 January 1988 (1988-01-07) cited in the application claims 1,11	1
A	US 5 338 578 A (LEACH BURR L) 16 August 1994 (1994-08-16) claim 1 column 6, line 13 - line 17	1

1

Form PCTISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l. Application No
PCT/EP 99/05180

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 53091943	A	12-08-1978	NONE		
JP 11047686	A	23-02-1999	NONE		
EP 0251546	A	07-01-1988	DE 3777258 A JP 6088327 B JP 63025020 A US 4838973 A US 4828637 A US 4957802 A US 4868030 A	16-04-1992 09-11-1994 02-02-1988 13-06-1989 09-05-1989 18-09-1990 19-09-1989	
US 5338578	A	16-08-1994	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/05180

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08J/04 C09D5/04 B05D7/04		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08J C09D B05D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationale Recherche koheutierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197837 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 1978-66293A XP002126311 & JP 53 091943 A (DAIHATSU MOTOR CO LTD), 12. August 1978 (1978-08-12) Zusammenfassung	1,2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 05, 31. Mai 1999 (1999-05-31) & JP 11 047686 A (NIPPON PAINT CO LTD), 23. Februar 1999 (1999-02-23) Zusammenfassung	1 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam einzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll, die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 20. Dezember 1999		Absendetermin des internationalen Recherchenberichts 13/01/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Niaounakis, M.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte rnales Aktenzeichen:	PCT/EP 99/05180
------------------------------	-----------------

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 251 546 A (GEN MOTORS CORP) 7. Januar 1988 (1988-01-07) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,11	1
A	US 5 338 578 A (LEACH BURR L) 16. August 1994 (1994-08-16) Anspruch 1 Spalte 6, Zeile 13 – Zeile 17	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05180

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 53091943 A	12-08-1978	KEINE	
JP 11047686 A	23-02-1999	KEINE	
EP 0251546 A	07-01-1988	DE 3777258 A JP 6088327 B JP 63025020 A US 4838973 A US 4828637 A US 4957802 A US 4868030 A	16-04-1992 09-11-1994 02-02-1988 13-06-1989 09-05-1989 18-09-1990 19-09-1989
US 5338578 A	16-08-1994	KEINE	